

として材料特性の影響が大きくあらわれるように、0.001 および 0.002 の小さなひずみを与え、 n 値と r 値のスプリングバックにおよぼす影響を検討したものである。図から n 値が大きいほど、また r 値が小さいほどスプリングバックは小さくなることわかる。Fig. 3 は n 値を横軸にとり、 r 値を 0.6, 2.6 に変化してスプリングバックを求めたものである。以上の考察はもつとも簡単な 2 軸の曲げについておこなったものであるため、実際のプレス加工で多くみられる場合とは、端部の条件および張力の付加による中立軸の移動など、かなり異なることが考えられるが、これらを考慮した場合については問題がきわめて複雑である。

文 献

- 1) 吉田：塑性と加工，5 (1964) 37, p. 56
- 2) 津山，昌谷，阿部：第 15 回塑性加工連合講演会前刷集，p. 199
- 3) 阿部，布施，吉田，福井：第 16 回塑性加工連合講演会前刷集，p. 33
- 4) 阿部，矢能，昌谷，井ノ口，山田：第 16 回塑性加工連合講演会前刷集，p. 37
- 5) 吉井，吉田，阿部：第 16 回塑性加工連合講演会前刷集，p. 89
- 6) 津山：塑性と加工，6 (1965) 58, p. 607
- 7) 高橋，中島：塑性と加工，6 (1965) 58, p. 674
- 8) R. ヒル：塑性学，(1965)，p. 313, 培風館
- 9) 山田：塑性力学，(1965)，p. 88, 日刊工業新聞社
- 10) S. TIMOSHENKO: Theory of Plates and Shells, (1959), p. 429, McGraw-Hill
- 11) 山田：塑性と加工，5 (1964) 38, p. 183

(204) 重油燃焼ボイラスケールの X 線回折法による同定

住友金属工業，中央技術研究所
 理博 白岩 俊男・○松野二三朗
 Identification of Scales of Heavy Oil-Fired Boilers by X-Ray Diffraction Method.
 Dr. Toshio SHIRAIWA and Fumio MATSUNO.

1. 結 言

重油燃焼による腐食には重油灰に含まれるバナジウムの酸化物によつて主として起こると考えられる高温部腐食 (バナジウムアタック) がある。このバナジウムアタックは海外で発生したとの報告¹⁾がある。

バナジウムアタックの機構については諸説があるが、 V_2O_5 が硫酸塩と共晶をつくり融点が低下すること、および溶融した液相における酸素の溶解度が異常に大きいことなどが原因であろうと考えられている²⁾。

われわれはボイラー管付着スケールの X 線回折分析を多く行なっているが、これらの中には V, Na, S を相当量含みバナジウムアタックを伴うスケールと考えられるものがしばしば存在し、これらに共通した不明線を見出した。

この同定は A. S. T. M X 線データファイルカードによる X 線回折分析ではデータが集録されておらず不可能

である。本研究はこのようなスケールの不明線の解明を目的としさらに Na-V-O 系の X 線回折データの集積を目的として行なつたものである。

2. ボイラー管付着スケールの X 線回折結果

ボイラー管付着スケールのうち V, Na を多量に含むスケールの X 線回折データを Table 1 に示す。

Table 1 において A は後述の V_2O_5 , Na_2SO_4 試薬による合成試料のデータであり、B, C, D, E はボイラー管付着スケールのデータである。

ボイラーの運転時間、重油消費量、試料採取位置を Table 2 に示す。これらの試料はいずれも暗緑色を呈している。Table 1 からこれらのボイラスケールの X 線回折像は類似しており同一の物質が存在すると考えられる。

Table 1. X-ray diffraction data of boiler scales on the fire side tubes of heavy oil-fired boilers and synthetic oxide.

A	B	C	D	E
10.6(Å) S	10.7(Å) S	(Å)	(Å)	(Å)
9.42 W	9.59 W			
8.85 S				
7.22 S	7.19 mW	7.19 S S	7.20 S S	
6.98 S S				6.85 W
5.77 WW				
5.33 WW				
4.98 WW				
4.74 WW	4.73 W	4.73 W	4.69 m	4.75 mW
4.27 WW	4.28 W		4.28 mW	4.25 S
			4.07 WW	
3.850WW	3.859WW	3.931 W	3.859 W	3.880mW
		3.831 W	3.697WW	
3.552WW		3.558 W	3.572 W	
3.507 W				3.502WW
3.453WW	3.467mW			
3.371 W	3.379 W	3.368 m		3.326 W
			3.274m S	3.245m S
3.202mW	3.206m S	3.196 W	3.196m S	
	3.168m S			3.149m S
3.106 W				
3.059 W	3.059 S	3.050 S	3.085 S	3.059 S
3.009 m	2.974 W			2.991 m
2.906 W	2.894m S	2.894 S		2.918 W
			2.789 S	2.768mW
2.714WW	2.706mW	2.706mW	2.706 W	2.679m S
2.659WW	2.634 m		2.646m S	
	2.584 W			2.578 W
2.492WW	2.513WW	2.513 W	2.524WW	
2.438WW				
2.370WW	2.372mW	2.373 W	2.372 W	2.387WW
	2.322mW		2.322m S	
2.267 m	2.252WW	2.252WW	2.270WW	
2.224WW			2.220WW	
2.172WW	2.173 W	2.169m S		2.156mW
2.135WW	2.136 W		2.244 W	
2.088WW	2.081mW		2.093 W	
2.060WW	1.994 W	2.055 W		2.077 m
	1.970 W	1.970mW		2.058m S
				1.970mW

A : synthetic oxide, B~E : boiler scale.
 (S : strong, m : medium, W : weak)

Table 2. Various data of the boiler scales.

Sample	Amount of heavy oil consumption	Operating time	Sampling position
B	about 333700 kl	about 13550 hr	Super heater tube
C	about 741600 kl	about 30220 hr	〃
D	—	—	〃
E	—	about 10 M	〃

3. $V_2O_5 \cdot Na_2SO_4$ 試薬による実験

成分的に考えて、 V_2O_5 、 Na_2SO_4 試薬の混合物を溶解することにより合成した試料と比較することにより上述の不明線を同定することにした。

すなわち、 V_2O_5 、 Na_2SO_4 試薬を種々の割合に混合し、白金坩堝で大気中で溶解し液相状態に 20~30 min 間保持し冷却後おのおのについて X 線回折を行なった。得られた結果を図式的に Fig. 1 に示す。Fig. 1 に明らかのように溶解することによって、 V_2O_5 、 Na_2SO_4 以外の相ができています。

本実験においては液相状態に 20~30 min 間保持しておりほぼ平衡状態に近づいていると考えられる。再溶解して液相状態に保持する時間を変えても得られる X 線回折像は変化しなかった。

この V_2O_5 、 Na_2SO_4 混合物を溶解することによって作製した試料中には未反応の V_2O_5 または Na_2SO_4 が残存することが Fig. 1 に示されている。特に Na_2SO_4 を除去するために溶解した試料を水で洗浄することを行なった。 V_2O_5 、70%- Na_2SO_4 、30% の混合物を水で十分洗浄し乾燥して X 線回折を行なった。このような処理を行なった場合の X 線回折結果を Table 3 に示す。Table 3 において A は溶解したままのもので B は A を水で洗浄したもの、C は B を再溶解した試料である。この場合は Na_2SO_4 が 30% であるので A と B との差は顕著でないが Na_2SO_4 の比率の多い試料の場合には Na_2SO_4 が除去されることが明らかとなる。Table 3 の B のデータは Table 1 の A に示してある。

Table 1 から上述のように V_2O_5 、 Na_2SO_4 試薬から合成した試料は実際のボイラー管付着スケールとよく一致することがわかる。一部合致しない線があるがこれはボイラー管付着スケール中に他の物質が入っているためである。B の試料を例にとると化学分析の結果 V: 14.87%, Na: 1.03%, Si: 0.19% であり、他に分光分析によれば Fe, Ca, Mg, Al などが比較的多く混入している。一方 Table 1 の A の試料は化学分析の結果 V: 50.39%, Na: 1.72%, S: 0.010% である。残りを酸素とするとこの物質はバナジウム酸ナトリウム的一种と考えられる。化学成分から考えても合成試料はボイラー管付着スケールと同一の

ものと考えられる。

4. 結 言

重油燃焼ボイラーのボイラー管付着スケール中に存在する V, Na を多量に含むスケールは X 線回折分析法によつては同定不可能である。このようなスケールはいわゆるバナジウムアタックを引き起す可能性があると考えられる。

この種のボイラー管付着スケールに観察される不明線の解明を目的として、 V_2O_5 、 Na_2SO_4 試薬を用いての X 線回折法による研究を行ない次のような結果を得た。

(1) V, Na を含むボイラースケールの回折 X 線は共通している。

(2) V_2O_5 70%- Na_2SO_4 30% 混合物を溶解することにより不明線と同一の回折線を示す物質を合成することができた。この物質は X 線回折、色、化学成分より判断して同一の物質であると考えられる。

(3) 合成した物質はバナジウム酸ナトリウム的一种と考えられる。

(4) 従来不明線であつたバナジウムアタック生成物の同定が可能となつた。これによつてバナジウムアタックの判別が可能となる。

文 献

1) A. M. HULL, et al.: Trans. Amer. Soc. Metals, 75 (1953), p. 1037

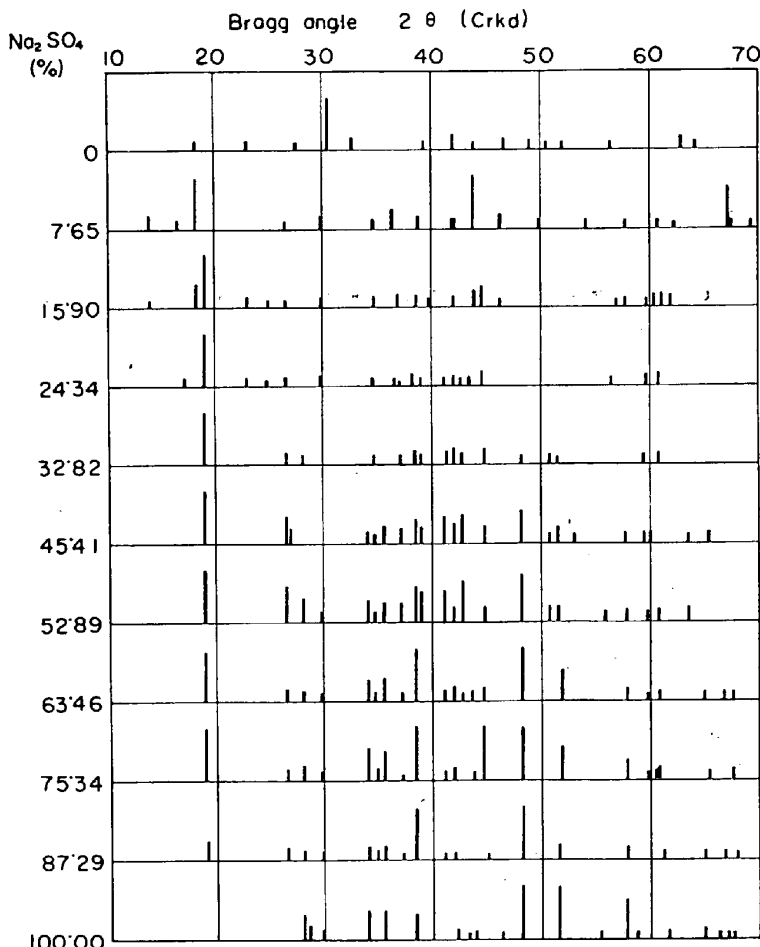


Fig. 1. Sketch of X-ray diffraction patterns of fused $Na_2SO_4 \cdot V_2O_5$ mixtures.

Table 3. X-ray diffraction data of synthetic oxides.

A		B		C	
d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity
10.6	S	10.6	S	10.6	WW
9.41	W	9.42	W	9.39	m
8.82	m	8.85	S		
7.22	S	7.22	S	7.22	S
6.97	S S	6.98	S S	6.98	S S
5.66	WW	5.77	WW	5.74	WW
		5.33	WW	5.43	WW
		4.98	WW	4.98	WW
		4.74	WW	4.72	WW
		4.27	WW	4.27	WW
3.916	W	3.850	WW	3.835	WW
3.852	W				
3.776	W				
3.648	WW	3.552	WW		
3.617	W				
3.509	W	3.507	W		
3.472	W			3.476	W
		3.453	WW		
3.372	W	3.371	W	3.363	W
				3.249	WW
3.207	W	3.202	mW	3.193	W
3.103	W	3.106	W	3.085	W
3.056	mW	3.059	W	3.056	W
3.009	m	3.009	m	2.999	m
		2.906	W	2.908	W
2.797	WW	2.714	WW	2.714	WW
2.630	WW	2.659	WW		
		2.492	WW		
		2.438	WW		
		2.370	WW		
2.269	m	2.267	m	2.261	m
2.172	W	2.172	WW	2.171	WW

A : fused mixtures of 70% V₂O₅ and 30% Na₂SO₄

B : washed A with water, C : remelted B.

(S : strong, m : medium, W : weak)

2) G. W. CUNNINGHAM and A. BRASNAS: Corrosion, 12 (1956) 8, p. 389t

(207) 発光分光分析法による18-8系ステンレス鋼の分析

(発光分光分析法による鉄鋼分析の研究—IV)

特殊製鋼

津金不二夫・沢井富美雄・○齋藤 伸

Emission Spectrochemical Analysis of 18-8 Stainless Steel.

(Study on emission spectrochemical analysis of iron and steel-IV)

Hujio TSUGANE, Humio SAWAI and Hiromu SAITO.

I. 緒 言

高合金鋼の発光分光分析においては、高含有量成分測定値の若干のバラツキが大きな分析誤差となり、また共存元素による影響も無視できない場合が多く、これら二つの点が大きな課題となる。

われわれは、前報で高速度鋼を対象として、共存元素の影響に関する補正法について報告したが¹⁾、今回は、18-8 ステンレス鋼の日常作業分析への実用化に至った経過から、検討実験結果を報告するものである。

大気中で発光放電を行なった場合、異状放電を生ずるといわれ²⁾、分析精度が非常に悪い高Siの試料、およびTi, Mo, Zrなどを含有し、一般に精度の低下がみられる試料は、分析間隙に酸素気流を流し、酸素気流中で放電することにより、安定した放電が行なわれ、測定精度が向上することを確認した。

共存元素の影響について調べた結果、Si, Moが発光励起過程において、他元素のスペクトル強度に影響をおよぼし、Ni スペクトル (Ni 3414Å) に重複するZrが比較的低含有量でも無視することができないことが知れ、これらの影響は、いずれの場合においても簡単な一次式で補正することができた。

2. 装置および分析線対

Baird-Atomic 社製、Direct-Reader および Air-jet 式、高圧スパーク放電装置を使用した。

分光器の回折格子は曲率半径 3m、刻線数 1200 本/mm で、分散度は 2.73Å (1次) である。また、光学系は Eagle-mounting 方式で入光スリット幅は、75μ、出光スリットは、固定式で 25~300μ となっている。

使用した分析線は Table 1 に示すごとくで、内標線は、分析元素のスペクトルにより、アーク線およびイオン線を使用した。なお、分散度と各元素の出光スリットの幅から受光波長域を計算し、妨害を予想される隣接線を波長表³⁾より調べた結果、Ni に Zr II 3414.66 (20, 15), Fe (A) に、Mn 3227.09 (100, 100), Fe (B) に、Mo 3720.25 (10, 40), Mo 3719.74 (一, 30) などがあつた。

3. 検討実験結果

3-1 放電条件

日常作業の立場から、放電条件は、できるかぎり同一であることが望ましいので、放電回路定数は低合金鋼などの場合と同じく、一次電圧：225V、一次抵抗：12Ω、L: residual, C: 0.0025 μF、RF 電流：14A、分析間隙：2.8mm、対電極：160°カーボン、のように設定したが、18-8系ステンレス鋼では、放電不良の試料が、しばしばあり、分析精度の低下が目立つた。とくに高Si, 含Mo, 含Ti, 含Zrなどの試料にこの傾向が大きかつた。

それで分析間隙に酸素気流を流し、酸素気流中放電に

Table 1. Analytical line pairs.

Element	Spectrum (Å)	Slit width(μ)	Reference
Si	Si I 2881.58	25	B
Mn	Mn I 2933.06	25	A
Ni	Ni I 3414.77	150	B
Cr	Cr I 2989.19	150	A
Mo	Mo I 3132.59	150	B
Cu	Cu I 3273.96	150	B
Ti	Ti I 3372.21	25	A
Zr	Zr I 3391.98	25	A

A : Fe I 3227.75

B : Fe I 3719.94